

#3

Docket No.: 43888-071

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Kouichiro KITAGAWA, et al.

Serial No.:

Group Art Unit:

Filed: May 31, 2000

Examiner:

For: FUEL REFORMING APPARATUS

JC625 U.S. PTO
09/583748
05/31/00

**CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No. 11-161307,
filed June 8, 1999

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

Thomas A. Robbin for

Michael E. Fogarty
Registration No. 36,139

Reg. No.
43,369

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 MEF:dtb
Date: May 31, 2000
Facsimile: (202) 756-8087

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

43228-071

Kitagawa, et al.

May 21, 2000

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 6月 8日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第161307号

出 願 人

Applicant (s):

松下電器産業株式会社

JC625 U.S. PTO

09/583748

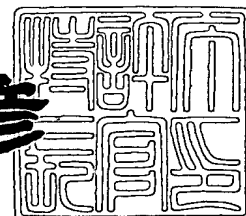


05/31/00

2000年 4月21日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3028182

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033710054

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 3/58

【発明の名称】 燃料改質装置

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市城東区今福西6丁目2番61号 松下精工株式会社内

 【氏名】 北河 浩一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 富澤 猛

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 鶴飼 邦弘

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 庄野 敏之

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 田口 清

【特許出願人】

 【識別番号】 000005821

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地

 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9905716

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料改質装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水と炭化水素を原料として水蒸気改質を行う改質触媒を備えた改質部と、前記改質部を加熱する加熱治具と、前記原料を前記改質部に供給する原料供給部とを具備し、前記加熱治具で前記改質部を加熱するとともに、前記原料供給部から前記改質部に前記原料を供給して水素リッチな改質ガスを発生させる燃料改質装置であって、

還元性雰囲気中で前記改質触媒を加熱することで、前記改質触媒の触媒活性を回復することを特徴とする燃料改質装置。

【請求項 2】 改質部に不活性ガスまたは水蒸気ガスを供給する回復用ガス供給部を具備し、前記回復用ガス供給部から前記改質部へ不活性ガスまたは水蒸気ガスを供給するとともに、加熱治具で前記改質部を加熱することで、前記改質触媒の触媒活性を回復することを特徴とする請求項 1 記載の燃料改質装置。

【請求項 3】 改質触媒の温度を測定する改質触媒温度測定治具を設け、前記改質触媒の温度が予め定めた温度以上になったとき、前記原料供給部からの原料の供給を停止し、前記加熱治具で前記改質部を加熱するとともに、前記回復用ガス供給部から前記改質部へ不活性ガスまたは水蒸気ガスを供給することで、前記改質触媒の触媒活性を回復することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の燃料改質装置。

【請求項 4】 運転停止時、運転開始時、または改質ガス中の水素ガス濃度が予め定めた値以下になったときに、改質触媒の触媒活性を回復することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の燃料改質装置。

【請求項 5】 前記原料から硫黄化合物を除去する脱硫器を設け、前記硫黄化合物を除去した前記原料を前記改質部に供給することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の燃料改質装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、原料である炭化水素に含有される硫黄化合物によって被毒し、活性が低下した改質触媒の触媒活性回復機能を有する燃料改質装置に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

燃料電池などへ供給する水素として、水と炭化水素を原料とし、N i 系または R u 系などの改質触媒で水蒸気改質した水素リッチの改質ガスが一般的に用いられる。前記炭化水素としては、例えば天然ガスを主成分とした都市ガス、L P G、ナフサ、灯油などが用いられるが、これらには通常付臭剤を添加し、また不純物として硫黄化合物が含まれている。

例えば、天然ガスを原料とする都市ガスまたはL P Gには、付臭剤として硫黄化合物が数 p p m の濃度で含まれている。また、灯油の場合には、不純物として硫黄化合物が数十 p p m 含まれている。そして、このような硫黄化合物が含まれていると、改質触媒が硫黄化合物によって被毒され触媒活性が低下するため、原料の前処理として吸着脱硫式または水添脱硫式などの脱硫器を用いて脱硫を行うのが一般的である。

ところが、脱硫器に充填された脱硫剤が長時間の使用などにより割れたり、破過し、硫黄化合物が改質部に流入して改質触媒に吸着した場合には、改質触媒の触媒活性が低下するため、硫黄化合物の被毒が原因で低下した改質触媒の活性を回復させるためには、被毒した改質触媒を燃料改質装置から取り出し、新しい改質触媒に交換する必要がある。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記のように、被毒した改質触媒を新しい改質触媒に交換する場合には、燃料改質装置の分解作業を伴うため多くの労力と時間を必要とするという問題がある。また、一担被毒した改質触媒を新しい改質触媒に交換しなければならないため、改質触媒そのものの使用可能期間が短く、コストの負担が大きいという問題があった。

そこで、本発明の目的は、このような燃料改質装置の問題点を考慮し、被毒した改質触媒の交換作業を無くして、低下した改質触媒の触媒活性を容易に回復さ

せることのできる燃料改質装置を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、水と炭化水素を原料として水蒸気改質を行う改質触媒を備えた改質部と、前記改質部を加熱する加熱治具と、前記原料を前記改質部に供給する原料供給部とを具備し、前記加熱治具で前記改質部を加熱するとともに、前記原料供給部から前記改質部に前記原料を供給して水素リッチな改質ガスを発生させる燃料改質装置において、還元性雰囲気中で前記改質触媒を加熱することで、前記改質触媒の触媒活性を回復することを特徴とする。

この場合、改質部に不活性ガスまたは水蒸気ガスを供給する回復用ガス供給部を具備し、前記回復用ガス供給部から前記改質部へ不活性ガスまたは水蒸気ガスを供給するとともに、加熱治具で前記改質部を加熱することで、前記改質触媒の触媒活性を回復させることができる。

また、改質触媒の温度を測定する改質触媒温度測定治具を設け、前記改質触媒の温度が予め定めた温度以上になったとき、前記原料供給部からの原料の供給を停止し、前記加熱治具で前記改質部を加熱するとともに、前記回復用ガス供給部から前記改質部へ不活性ガスまたは水蒸気ガスを供給することで、前記改質触媒の触媒活性を回復するのが好ましい。

また、運転停止時、運転開始時、または改質ガス中の水素ガス濃度が予め定めた値以下になったときに、改質触媒の触媒活性を回復するのが好ましい。

また、前記原料から硫黄化合物を除去する脱硫器を設け、前記硫黄化合物を除去した前記原料を前記改質部に供給するのが好ましい。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明の燃料改質装置は、水と炭化水素を原料として水蒸気改質を行う改質触媒を備えた改質部と、前記改質部を加熱する加熱治具と、前記原料を前記改質部に供給する原料供給部とを具備し、前記加熱治具で前記改質部を加熱するとともに、前記原料供給部から前記改質部に前記原料を供給して水素リッチな改質ガスを発生させる燃料改質装置に関する。

そして、本発明者らは、装置の運転、使用に伴って改質触媒の触媒活性が次第に低下するという前記燃料改質装置の問題を解決するために、還元性雰囲気中で前記改質触媒を加熱することで、前記改質触媒の触媒活性を回復することを可能としたのである。

【0006】

以下、本発明の実施の形態について図面とともに説明する。

図1は、本発明の燃料改質装置の一実施の形態の構成を示す概略縦断面図である。

図1に示す燃料改質装置は、水と炭化水素を原料として水蒸気改質を行う改質触媒1aを備えた改質部1、改質部1を加熱し、改質触媒1aを改質温度にまで加熱する加熱部2、および水と炭化水素からなる原料を改質部1に供給する原料供給部3を具備している。また、不活性ガスまたは水蒸気ガスを改質部1に供給する回復用ガス供給部4、改質触媒1aの温度を検出する改質触媒温度測定部5、および得られた改質ガスを排出する改質ガス出口6を具備する。さらに、改質触媒温度測定部5が所定の温度を検出したときに、原料供給部3から改質部1への原料供給を停止し、加熱部2で改質部1を加熱するとともに、回復用ガス供給部4から改質部1へ不活性ガスまたは水蒸気ガスを所定時間供給するよう操作する制御器7を具備している。

【0007】

つぎに、図1に示す燃料改質装置に代表させて、本発明の燃料改質装置の操作について説明する。

従来の燃料改質装置においては、加熱部2で改質部1を加熱するとともに、原料供給部3から水と炭化水素からなる原料を改質部1に供給すると、水蒸気改質により水素リッチの改質ガスが得られる。得られた改質ガスは、改質ガス出口6から排出する。原料として水と少なくとも硫黄化合物を含有する炭化水素を用いた場合、加熱量および原料供給量を一定にすると、原料中の硫黄化合物により改質触媒1aの触媒活性が低下し、それに伴い改質触媒1aの温度が上昇する。

【0008】

そこで、本発明の燃料改質装置においては、改質触媒温度測定部5で改質触媒

1 a の温度を測定し、前記改質触媒の触媒機能の低下に伴って上昇する改質触媒 1 a の温度を検出することにより、改質触媒 1 a の触媒活性の低下を検知する。そして、触媒活性が低下してしまったときの改質触媒の温度は改質触媒の種類、使用量、原料の使用量、原料中の炭化水素の種類、原料中の水と炭化水素の混合比率などによって異なるため、これらに応じて改質触媒温度測定部 5 による検出温度の上限値を設定する。改質触媒温度測定部 5 の検出温度がこの上限値に達した場合に、原料供給部 3 から改質部 1 への原料供給を停止し、加熱部 2 で改質部 1 を加熱するとともに、不活性ガス供給部 4 から改質部 1 へ不活性ガスを所定時間供給するように操作するのである。

【0009】

また、得られる改質ガス中の水素ガス濃度を測定することのできるセンサーなどを設け、運転停止時、運転開始時、または改質ガス中の水素ガス濃度が予め定めた値以下になったときに、改質触媒の触媒活性を回復するようにしてもよい。

【0010】

つぎに、前記加熱部で前記改質部を加熱するとともに、前記改質部中の触媒活性の低下した改質触媒に不活性ガスまたは水蒸気ガスを供給することにより、前記改質触媒の触媒活性が回復する原理について説明する。

一般的に、炭化水素の水蒸気改質は、加熱された N i 系または R u 系などの改質触媒に水と炭化水素からなる原料を接触させることによって行う。しかし、前述のように、原料中に硫黄化合物が含まれていると、改質触媒が硫黄化合物によって被毒され触媒活性が低下する。この触媒活性の低下は、活性点である触媒金属表面に硫黄化合物や硫黄が吸着して被毒し、つづいて二次的に炭素が析出するために引き起こされるものである。

【0011】

そして、加熱量および原料供給量を一定とした条件のもとで、原料中の硫黄化合物による被毒で改質触媒の活性が低下すれば、水蒸気改質反応が吸熱反応であることから、改質反応による吸熱量が減少し改質触媒の温度は上昇する。したがって、この温度上昇を検出することにより、改質触媒の触媒活性の低下を検知することができるのである。

【0012】

そこで、本発明の燃料改質装置においては、硫黄の被毒により触媒活性が低下した改質触媒を、チッ素ガスなどの不活性ガスまたは水蒸気ガス気流下、例えば 500～800℃程度の高温に加熱し、触媒表面に吸着した硫黄化合物および析出した炭素を脱離することで、活性を回復させる。

この加熱温度は、触媒の耐熱温度と活性回復のための加熱時間を考慮して決定することができる温度であり、改質触媒の種類、使用量、被毒の程度などに応じて、当業者であれば適宜選択することができる。

また、不活性ガスまたは水蒸気ガス雰囲気下とするのは、加熱時に触媒金属の酸化などにより触媒の表面状態が変化することを防止するという理由によるものである。触媒を反応させないという観点からは不活性ガス雰囲気下のほうが好ましい。

すなわち、加熱温度を前述のように設定し、かつ不活性ガスまたは水蒸気ガス雰囲気とすることによって、触媒表面に吸着した硫黄化合物および析出した炭素を、化学的に反応させることなく脱離させ、触媒反応を回復させることができるのである。

【0013】

なお、改質触媒 1 a の温度が設定した所定の上限値には達していないが、水蒸気改質開始直後の温度よりも上昇し設定所定上限値に近い値になったときに、通常の停止操作時において触媒活性回復操作を行ってもよい。これにより、常に改質触媒 1 a の活性を良好な状態に保つことができる。

【0014】

また、炭化水素原料に含まれる硫黄化合物の濃度、原料の流量、改質触媒 1 a に要求される耐久時間などの条件によっては、原料から硫黄化合物を除去する脱硫器を原料供給部 3 に設け、少なくとも硫黄化合物を含有する炭化水素からなる原料を脱硫部に通した後改質部 1 に供給する構成とすることが好ましい。このような構成とすることで、硫黄化合物による改質触媒 1 a の被毒をほぼ回避できる。

なお、ここでは、炭化水素原料として都市ガスを用いた場合を説明したが、L

PGなどの燃料でも問題なく使用できる。また、不活性ガスとしては、チッ素以外のヘリウム、アルゴンなども用いることができる。

【0015】

上述のように、本発明は、改質触媒の温度上昇および／または改質ガス中の水素ガス濃度を検出することで硫黄被毒による改質触媒の活性低下を検知するとともに、活性の低下した改質触媒の活性を自動的に回復することが可能な燃料改質装置を提供するものである。

万一脱硫器に充填された吸着剤が長時間の使用などにより破過した場合、あるいは設置した脱硫器では除去することができない硫黄化合物成分が改質部1に流入した場合には、改質触媒1aが被毒し活性が低下する。しかし、本発明による燃料改質装置を用いれば、このような場合においても改質触媒1aの活性を回復させることができる。

【0016】

なお、触媒活性回復操作時には硫黄成分を含んだ再生ガスが改質ガス出口6から排出されるため、改質ガス出口に再生ガス浄化装置を接続する構成とすることが好ましい。

以下に実施例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0017】

【実施例】

《実施例1》

図1に示す燃料改質装置を用いて、加熱部2で改質部1を加熱するとともに、原料供給部3から水と都市ガスからなる原料を改質部1に供給することによって水蒸気改質を行い、水素リッチの改質ガスを発生させた。

まず、脱硫および希釈の操作を一切行っていない都市ガスを炭化水素原料として水蒸気改質を行った。図2に、原料供給時間と、改質ガス出口6より排出される改質ガスの水蒸気除去後の組成より求めた都市ガスの転化率、すなわち都市ガスに含まれる炭化水素の水蒸気改質反応率との関係を示す。また、図3に、原料供給時間と、改質触媒温度測定部5によって検出した改質触媒1aの温度との関

係を示す。

【0018】

図2からわかるように、都市ガスに含まれる硫黄化合物による改質触媒1aの被毒によって、水蒸気改質開始から時間の経過とともに転化率は徐々に低下し、同時に改質触媒1aの温度は徐々に上昇していった。改質開始直後には99%以上であった転化率が、改質開始約30時間経過後には90%程度に低下した。また、改質触媒1aの温度は水蒸気改質開始直後の温度よりも150℃程度上昇した。

この時点で改質触媒1aの温度が設定した上限値（約750℃）に達し、原料供給部3からの改質部1への原料供給を停止し、加熱部2で改質部1を加熱するとともに、不活性ガス供給部4から改質部1へ不活性ガスを供給することで改質触媒1aの活性回復操作を行った。

所定時間（480分間）活性回復操作を行った後、再び水蒸気改質を行ったところ、転化率は初期性能と同程度の99%以上まで上昇し、改質触媒1aの温度は水蒸気改質開始直後の値にまで低下し、改質触媒1aの活性回復を確認できた。さらに同じ操作を10回以上繰り返し、特性を調べたところ、1回目と同様に活性が回復することを確認した。

【0019】

《実施例2》

つぎに、不活性ガスで10倍に希釈した都市ガスを炭化水素原料として水蒸気改質および改質触媒の活性回復操作を行った。これは吸着式の脱硫器が破過した場合などに、脱硫処理を行っていない通常の都市ガスよりも硫黄化合物が低濃度のガスが改質部1に流入した場合を想定したものである。

転化率が90%程度まで低下し、改質触媒1aの温度が設定した上限値（約750℃）まで上昇するのに要した時間は、希釈しない都市ガスを用いた場合に比べて10倍の約300時間となった。

図2および図3に示すように、都市ガスの転化率、および改質触媒1aの温度の経時的な変化は、希釈しない都市ガスを用いた場合と同様であった。本実施例に示す触媒活性回復操作を行うことで、希釈しない都市ガスを用いた場合と同様

、活性が回復することを確認した。

【0020】

【発明の効果】

以上のように、本発明によると、改質触媒の温度上昇を検出することで硫黄被毒による改質触媒の活性低下を検知するとともに、劣化した改質触媒の活性を自動的に回復することが可能な燃料改質装置を提供できる。その結果、硫黄被毒により劣化した改質触媒を新しい改質触媒へ交換する必要がなくなり、燃料改質装置の性能回復に要する時間、労力を大幅に削減することが可能となる。さらに、一度被毒した改質触媒を繰り返し長期間にわたって使うことが可能となり、コストの負担を大幅に削減することが可能となる。

特に、燃料回復装置の通常の立ち上げ操作、停止操作、または通常運転操作以外の任意の時間帯において触媒活性を回復させることができるという利点を有する。

【0021】

本発明は、上記構成、動作および原理により、硫黄化合物の被毒が原因で低下した改質触媒の活性を自動的に回復させることを可能とする。同時に、硫黄化合物の被毒が原因で活性が低下した改質触媒を繰り返し使うことを可能とする。その結果、被毒した改質触媒の交換作業を行う必要が無くなり、改質触媒の活性回復作業に伴う労力、時間、コストを大幅に低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の燃料改質装置の一実施の形態の構成を示す概略断面図である。

【図2】

実施例の燃料改質装置における原料供給時間と、原料炭化水素の転化率との関係を示す図である。

【図3】

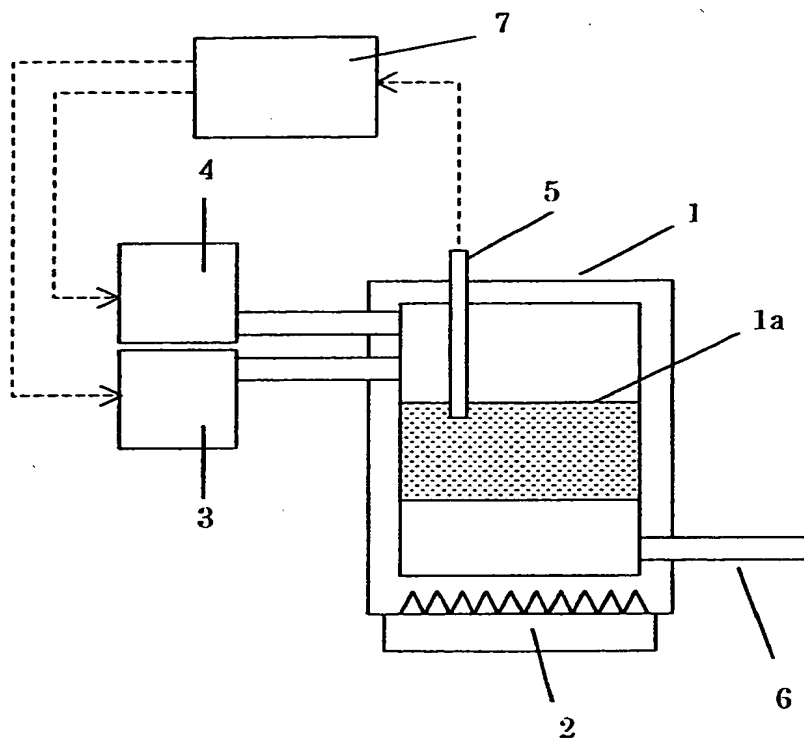
実施例の燃料改質装置における原料供給時間と、改質触媒の温度との関係を示す図である。

【符号の説明】

- 1 改質部
- 1 a 改質触媒
- 2 加熱部
- 3 原料供給部
- 4 回復用ガス供給部
- 5 改質触媒温度測定部
- 6 改質ガス出口
- 7 制御器

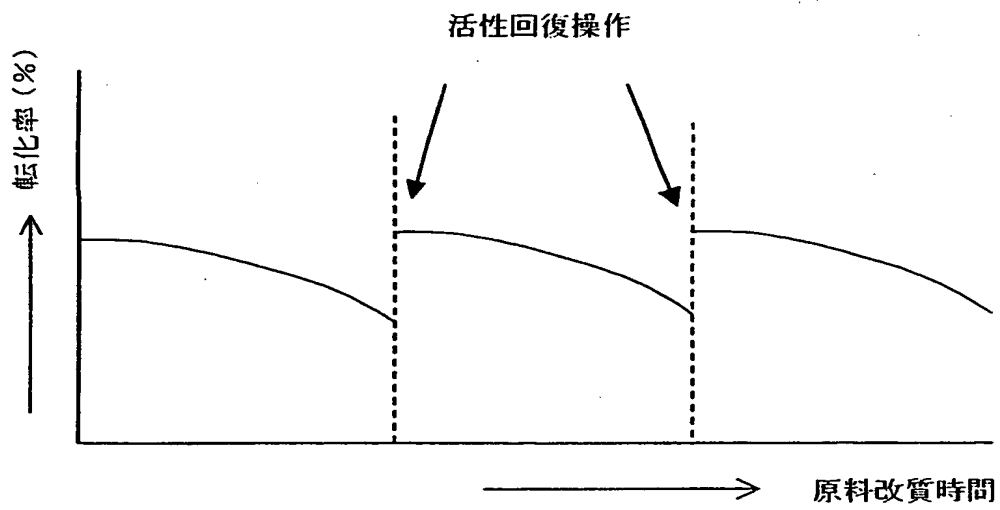
【書類名】 図面

【図 1】

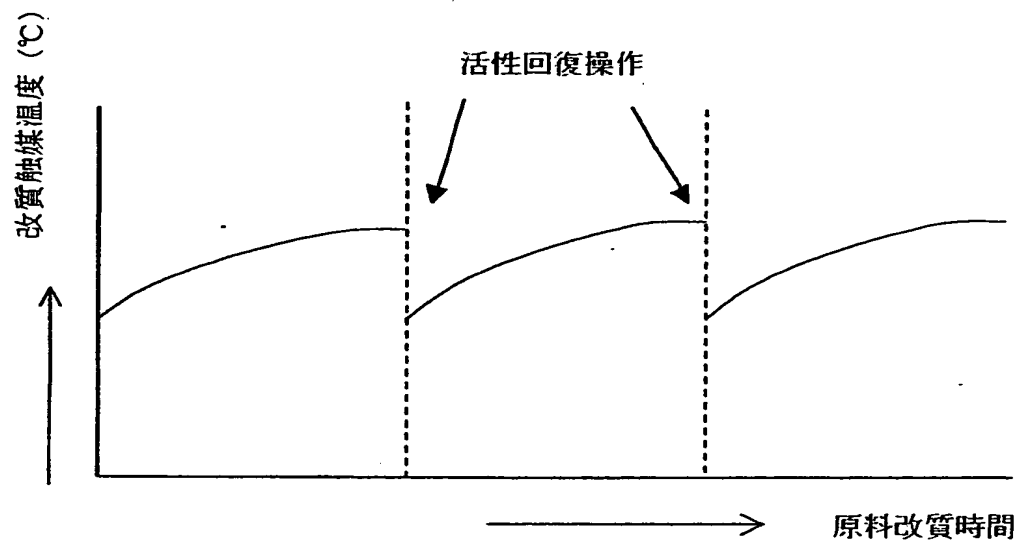


- 1 改質部
- 1 a 改質触媒
- 2 加熱部
- 3 原料供給部
- 4 回復用ガス供給部
- 5 改質触媒温度測定部
- 6 改質ガス出口
- 7 制御器

【図2】



【図3】



【発明名】 要約書

【要約】

【課題】 水蒸気改質による燃料改質装置において、被毒した改質触媒の交換作業を無くし、低下した改質触媒の触媒活性を容易に回復することが可能な燃料改質装置を提供すること。

【解決手段】 水と炭化水素を原料として水蒸気改質を行う改質触媒を備えた改質部と、前記改質部を加熱する加熱治具と、前記原料を前記改質部に供給する原料供給部とを具備し、前記加熱治具で前記改質部を加熱するとともに、前記原料供給部から前記改質部に前記原料を供給して水素リッチな改質ガスを発生させる燃料改質装置であって、通常の立ち上げ操作、停止操作、または通常運転操作以外の任意の時間帯において還元性雰囲気中で前記改質触媒を加熱することで、前記改質触媒の触媒活性を回復することを特徴とする燃料改質装置。

【選択図】 図1

特平11-161307

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第161307号
受付番号	59900543236
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 6月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成11年 6月 8日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社